

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-135304

(P2001-135304A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-318725	(71) 出願人	000164438 九州電力株式会社 福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号
(22) 出願日	平成11年11月9日 (1999.11.9)	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
		(72) 発明者	谷口 俊二 福岡県福岡市南区塩原二丁目1番47号 九州電力株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	100084908 弁理士 志賀 正成 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 円筒状黒鉛化炭素繊維に特有の高い初期クーロン効率を保ちつつも、その使用における長寿命化が可能なリチウムイオン二次電池の負極、及びリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明によるリチウムイオン二次電池の負極は、円筒状黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末の混合複合体を主要な構成材料とするものである。また、前記混合複合体の中で占める前記鱗片状黒鉛粉末の割合を20～50重量％、その粒径を0.1～30μmとし、かつ前記円筒状黒鉛化炭素繊維の粒径を5～50μmとする。本発明の負極はこれら両材料の存在により、繰り返し利用において発生する圧縮・収縮に係る内部応力が分散され、当該負極の変形を生じさせるようなことがない。したがって、この負極と適当な材料から構成される正極とを両極とするリチウムイオン二次電池は優れたサイクル特性を発揮することができる。

(2)

特開2001-135304

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末の混合複合体を主要な構成材料とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池の負極。

【請求項2】 前記鱗片状黒鉛粉末が前記混合複合体中で20～50重量％であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池の負極。

【請求項3】 前記鱗片状黒鉛粉末の粒径が0.1～30 μ m、前記円筒状黒鉛化炭素繊維の粒径が5～50 μ mであることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウムイオン二次電池の負極。

【請求項4】 応力に対する膨張・収縮方向が一次元方向に規定される材料と同一次元方向に規定される材料との混合複合体を主要な構成材料とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池の負極。

【請求項5】 請求項1から4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池の負極と、金属カルコゲン化物、金属酸化物、リチウム複合酸化物、導電性を有する共役系高分子化合物等からなる正極とを同極とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の負極に関し、また、当該リチウムイオン二次電池そのものにも関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のリチウムイオン二次電池用負極は、炭素粉末をポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤を用いて金属集電体上に固着させて作成されている。これら炭素材料を電極材料として利用するときのその特性は、炭素材料の粒径、形状、結晶化度、及びその配向性などの材料構造に大きく依存することが知られ、炭素材料の構造は、出発原料及び焼成等の製造条件により様々な形態をとることが知られている。

【0003】構成する電池の性能を考慮すれば、炭素材料を用いた負極の特性として重要なのは、充放電容量密度、初期クーロン効率、高率放電特性、及びサイクル特性である。これまで種々の炭素材料の電極特性が検討されてきたが、これら全てにおいて優れた特性を示す材料は見つかっていない。

【0004】一般に、結晶化度が高く粒径の大きい黒鉛材料は、高い初期クーロン効率を示す傾向がある。中でも炭素繊維を約3000度の高温中で焼成して合成される円筒状の黒鉛化炭素繊維は、初回充放電時の不可逆容量が小さく、高率放電特性に優れ、リチウムイオン二次電池の負極として好適な初期特性を与える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような円筒状の黒鉛化炭素繊維を用いた負極は、充放電に伴う活物質の膨張・収縮の方向が一次元的でないた

め、電極内部の応力が局在化しやすく、長寿命化の観点から問題を生じやすいという課題があった。

【0006】一方、鱗片状の黒鉛を用いた負極は、充放電サイクルの進行に伴う容量低下が小さく、優れたサイクル特性を示す。しかしながら、本材料を用いた負極は電極内部の活物質の結晶軸が特定方向に配向するため、充放電時に電極の膨張・収縮方向が一方向になる。このため、膨張・収縮量が大きく電池化した場合に電極及び電池の変形が発生しやすい。材料の比表面積が大きいため初期クーロン効率が低い。リチウムイオンの拡散距離が大きくなり高率放電特性が悪い、といった問題があった。

【0007】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、円筒状黒鉛化炭素繊維に特有の高い初期クーロン効率、小さい膨張・収縮量、及び優れた高率放電特性をもちつつも、その使用における長寿命化が可能なりチウムイオン二次電池の負極、及びリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するために以下の手段をとった。すなわち、請求項1記載のリチウムイオン二次電池の負極は、円筒状黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末の混合複合体を主要な構成材料とすることを特徴とするものである。

【0009】これによれば、円筒状黒鉛化炭素繊維における二次元方向の膨張・収縮と、鱗片状黒鉛粉末による一次元方向の膨張・収縮とが組み合わされることにより、充放電を繰り返すことによって発生する当該負極内部の応力が分散される。すなわち、当該負極は容易に変形すること等がなくなる作用を得るのである。また、この負極によれば、初回放電容量密度等、リチウムイオン二次電池に係る他の特性の向上をも見込めることを本願発明者らは確認した。

【0010】また、上述したリチウムイオン二次電池の負極における前記鱗片状黒鉛粉末としては、それが前記混合複合体中で占める割合が20～50重量％（請求項2）であること、また、その粒径が0.1～30 μ mであり、かつ前記円筒状黒鉛化炭素繊維の粒径が5～50 μ m（請求項3）であること、の各条件を満たせば、前述した作用をより有効に生かすことが可能なことも確認した。請求項4記載のリチウムイオン二次電池の負極は、上記事項を作用面から補らえた発明である。

【0011】また、上記した負極を、金属カルコゲン化物、金属酸化物、リチウム複合酸化物、導電性を有する共役系高分子化合物等からなる正極とともに、リチウムイオン二次電池（請求項5）として構成すれば、繰り返し利用における負極の変形が生じないのであるから、当該電池においては放電容量密度、サイクル特性の向上等が見込めることとなる。

【0012】

(3)

特開2001-135304

3

【発明の実施の形態】以下では、本発明の実施の形態について説明する。本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極、負極、電解液、セパレータ等を主要構成要素とする非水電解液型リチウムイオン二次電池において、負極が二種の異なる炭素材料、すなわち鱗片状黒鉛粉末と円筒状黒鉛化炭素繊維とを混合、複合化したものよりなることを特徴とするものである。以下これら各構成要素について説明する。

【0013】まず、正極活物質としては、通常用いられるようなものでよく、例えば、次に例示するようなものを選択できる。

①TiS₂、MoS₃、NbSe₃、FeS、VS₂、VSe₂等の層状構造を有する金属カルコゲン化合物。

②CoO₂、Cr₃O₅、TiO₂、CuO、V₃O₆、MoO₃、V₂O₅、Mn₂O₃の金属酸化物。

③LiCoO₂、LiNiO₂やLiMn₂O₄、さらには各々におけるCo、NiあるいはMnの一部を他の元素、例えばCo、Mn、Fe、Ni等で置換した複合酸化物。

④ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性を有する共役系高分子化合物質。

【0014】また電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル等の非プロトン性溶媒、あるいはこれらの溶媒二種以上の混合溶媒に、電解質としてLiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiPF₆、LiN(CxF(2x+1)SO₂)(CyF(2y+1)SO₂)(x、yは自然数)、LiCl、LiI等を用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、また二種以上を混合した状態で用いてもよい。また、電解液の代わりに、上記の電解質を分散させた固体電解質を用いることができる。

【0015】セパレータは、通常使用される多孔質ポリプロピレン等不織布等のポリオレフィン系の多孔質膜を使用することができる。

【0016】次に本発明に係る負極は、二種の異なる形状の炭素材料、すなわち鱗片状黒鉛粉末と円筒状黒鉛化炭素繊維を混合、複合化して作成したものである。ところで、放電容量密度、不可逆容量密度、クーロン効率等の負極の初期特性やサイクル特性（「劣化率」として測られる。この単位は「%/cycle」）は、負極を構成する炭素材料の種類、形状、添加量（混合割合）、粒径、複合化法によって大きく左右される。ここで、初期の放電

4

容量密度、不可逆容量密度、及びクーロン効率とは次の関係を満たすものとして表すことができる。

【0017】

不可逆容量密度＝初回充電容量密度－初回放電容量密度
初期クーロン効率

＝（初回放電容量密度／初回充電容量密度）×100

＝（初回放電容量密度／（初回放電容量密度＋不可逆容量密度））×100

【0018】したがって、不可逆容量密度が小さいほどクーロン効率は大きくなる。また劣化率は、サイクル特性の判断基準となるもので、初回時における放電容量密度と、一定サイクル回数時における放電容量密度との差を、1サイクルあたりの百分率（％）で示したものである。したがって、劣化率は小さい程良い。

【0019】本発明においては、上記した負極の材料となる円筒状の黒鉛化炭素繊維と鱗片状の黒鉛粉末とを併用し、これらそれぞれの添加量や粒径を制御することにより、充放電時の材料の膨張・収縮の方向、及びその大きさを制御し、充放電サイクルに伴う電極の変形や応力の集中をできるだけ小さくし、円筒状黒鉛化炭素繊維に特有の高い初期クーロン効率及び優れた高率放電特性を損なうことなくサイクル特性の向上を達成したものである。

【0020】上記事情をより具体的に説明すれば以下のようになる。まず、ここでいう「円筒状」ないし「鱗片状」という用語が指し示すものは、それぞれ微少な結晶子が集まって形成される比較的巨視的な形態のことである。図1及び図2はこれら両者に関する形態の断面視した状態を模式的に表したものであり、図1における符号11が「円筒状」黒鉛化炭素繊維の断面を、図2における符号12が「鱗片状」黒鉛粉末の断面を、それぞれ示している。また、これらの形態の相違は、両者における上記微少な結晶子の配向の相違を表しているものでもある。すなわち図1に示す円筒状黒鉛化炭素繊維は、その円形断面の中心を基準として円形かつ多層的に黒鉛結晶層が配された構成となっている。言い換えれば、微少な結晶子の結晶軸方向が円筒中心軸に平行に配向している状態といえるものである。一方、鱗片状黒鉛粉末は、微少な結晶子の結晶軸方向が、その一鱗片内ではほぼ均一に配された状態となっている。すなわち、黒鉛結晶層が平行に重なり合うような状態となっているものである。

【0021】ところで一般に、黒鉛材料に対する充放電とは、当該黒鉛材料を構成する黒鉛結晶層間にリチウムイオンが入り出す現象のことである。これはいわゆるインターカレーション反応と呼ばれるものであるが、その際、黒鉛結晶層13間の距離は、図3に示すように、そのリチウムイオン14の出入り、すなわち充放電に応じて変化するようになる。なお言うまでもないが、リチウムイオン14が黒鉛結晶層13間に入り黒鉛結晶層13間距離が大きくなる状態が充電時、その逆の状態が放

(4)

特開2001-135304

5

6

電時である。

【0022】これらの事項を踏まえると、上記黒鉛結晶層間の距離の変化は、円筒状黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末とはそれぞれ異なる態様を示すことがわかる。すなわち前者においては、図1に示すように、その円形となる断面の中心に対して放射的に膨張・収縮するような態様としてあらわれ、一方の鱗片状黒鉛粉末においては、図2に示すように（図中）上下方向に膨張・収縮するという態様としてあらわれることになる。つまり、円筒状黒鉛化炭素繊維の膨張・収縮は二次元的であり、鱗片状黒鉛粉末のそれは一次元的である、ということがいえる。

【0023】そして本発明においては、これら円筒状黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末とを組み合わせることで、結果、二次元方向の膨張・収縮と一次元方向の膨張・収縮とを組み合わせることで、負極内部の応力が分散され上記目的が達せられることとなるのである。

【0024】また上記目的をよりよく達成するためには、以下に説明する条件を満たすことが好ましい。まず上記二種の炭素材料の好ましい混合割合としては、鱗片状黒鉛粉末の添加量がこれを示すと、20～50重量%が望ましい。というのは、添加量が20重量%未満ではサイクル特性が悪化するし、また、添加量が50重量%を越えると初期クーロン効率が低下するからである。これは複合化炭素負極において、鱗片状黒鉛粉末は導電材としての役割と電極内の応力分散の役割を担っているためと考えられる。なお、ここでいう添加量とは、負極を構成するためのバインダー（後述）を除いた状態となるものを全重量としたときの重量%である。

【0025】次に、負極に使用する二種の炭素材料の粒径については以下のような条件を満たすことが好ましい。すなわち、鱗片状黒鉛粉末の平均粒径としては、0.1～30 μm 、さらに好ましくは0.1～20 μm であるといふ。というのは、粒径が0.1 μm 未満になると、初期クーロン効率が低下し、また、粒径が30 μm を越えると放電容量密度が低下するためである。なお、本実施形態において粒径というときは上記平均粒径を意味するものとし、さらにこの平均粒径とは、レーザ回折法により測定した試料全体としての「平均的な」粒径を意味するものとする。またこの事情は、以下で説明する実施例においても同様である。

【0026】一方、円筒状黒鉛化炭素繊維の粒径としては、5～50 μm が望ましい。その理由は、前記の場合とはほぼ同様で、粒径が5 μm 未満になると初期クーロン効率が大幅に低下し、また粒径が50 μm 以上では放電容量密度が低下して実用的な充放電特性を示さなくなるからである。

【0027】なお、上記した鱗片状黒鉛粉末と円筒状黒鉛化炭素繊維の粒径に関しては次のような事情を指摘しておく。すなわち、両者それぞれの下限値（0.1 μm 及び

5 μm ）は上述したようにクーロン効率の低下を理由として定められているが、これは次のような背景をもってしている。つまり、不可逆容量の発現原因が炭素粒子表面における電解液の分解反応に起因するものと考えられるため、粒径が増大するとともに比表面積が減少し不可逆容量が減少する。すなわちクーロン効率が低下すると考えられることである。このような事情は、粒径についてある程度の大きさをもつことを要請する。換言すれば適切な最低粒径が存在することを意味しており、上記両下限値はこの条件を満たすように決められているのである。また、上記両上限値（30 μm 及び50 μm ）については上述の放電容量密度の低下という理由の他、粒径があまり大きくなると、スラリー（後述）中における粒子の沈降速度が大きくなるため、生産に適した特性をもつスラリーを安定して得ることが難しいという事情も勘察されているものである。

【0028】次に、鱗片状黒鉛粉末と円筒状黒鉛化炭素繊維の混合複合化法について説明する。この複合化には種々の成型法が使用でき、両者の混合物にバインダーを加え混合した後、押し出し、射出、圧縮等の各種成型法が適用できる。ちなみに、成型に至る前、すなわち複合化に至る前の、両者の混合物を形成する方法としては、溶媒を使用した液相混合法、固相混合法などが使用できる。液相法の混合方法としては、ホモミキサー、ボールミル、超音波分散機、ジェットミル混合機等の各種混合法が適用できる。バインダーは、例えば、ポリブツ化ビニリデン、ポリエチレン粉末、ポリテトラフルオロエチレンの他に各種ゴム系材料などが使用できる。

【0029】以上の複合化した負極は、電池の形状や用途に応じて、種々の形態で使用できる。例えば、ディスク状、板状、膜状、フィルム状、シート状等が考えられる。また、負極の厚みも形状、用途、形態に応じて適宜選択可能である。

【0030】以上のように製作された本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、正極活物質、非水電解液と適宜組み合わせることにより、リチウムイオン二次電池として使用できる。

【0031】

【実施例】以下では、本願発明者らが確認した本発明に基づく実施例について、より具体的に説明する。図4に、本発明の負極を評価するためのコイン型非水電解液二次電池の縦断面図を示す。図において、電池ケース21は、耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工して形成したものである。この電池ケース21には、その材料と同じくステンレスにより構成された封口蓋22が被覆、設置されている。正極23は、金属リチウムがステンレス製集電体に圧着されたものとなっている。そして、本発明の特徴部分となる炭素負極24は、図に示すように、前記封口蓋22の直下かつ前記正極23の上方で該正極23に対向するように設けられている。なお、これ

(5)

特開2001-135304

7

8

ら炭素負極24と正極23との間には、ガラスウール製濾紙25、ポリプロピレン製微多孔質膜のセパレータ26が備えられる。また、これらの構成の側方を覆うように（上面から臨んで円周状に）、ポリプロピレン製ガスケット27が備えられている。

【0032】また、電解液は炭素エチレン：炭素ジメチル＝1：2の混合溶媒に、溶質として四フッ化ホウ酸リチウムを1mol/リットルの濃度で溶解して用いた。ちなみに、このように構成された本実施例の電池における寸法は、直径20mm、高さ1.6mmとなっている。

【0033】炭素負極24に用いられる炭素材料としては、円筒状黒鉛化炭素繊維として市販のペトカ社製メソフェーズピッチ系黒鉛化炭素繊維ミルド（平均粒子径18 μ m、繊維径9 μ m）を、またこれとは異なる炭素材料として市販のロンザ社製鱗片状人造黒鉛粉末（平均粒子径6 μ m）を、それぞれ用いた。これらにより炭素負極24は次のようにして作成した。すなわち、上述した両材料を重量比で80:20、50:50、20:80の比率として混合したものをそれぞれ用意し、これらの混合物に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を炭素材混合物：バインダー＝100:10（重量比）として混合、さらに溶媒としてN-メチルピロリドンを適量加えて混合し、スラリー化した。次に、得られたスラリーを、ドクターブレード法を用いて銅箔（厚さ20 μ m）の片面に均一に塗布後、乾燥して圧縮成型（複合化）し、これを直径16mmの円形に打ち抜いて正味厚さ100 μ mの炭素負極24を作* 成した。このように形成された炭素負極24内部の構造形態を、図5に示すように、そのSEM像を写真的に表した模写図として示す。この図から、円筒状黒鉛化炭素繊維11の周囲に鱗片状黒鉛粉末12が配されて両者が複合化された構造となっていることがわかる。なお、上記のように作成された炭素負極24、そして正極23には、それぞれリード線を取り付けることにより、これを試験電池とした。

【0034】本実施例においては、上記試験電池を使用して、充放電電流密度100mA h/g-Cとして充電終止電圧1.5V、放電終止電圧5mVの条件下で定電流充放電試験を行った。比較のため、円筒状黒鉛化炭素繊維及び鱗片状人造黒鉛がそれぞれ単独により構成されてなる炭素負極24を使用した場合についても、上記と同一の条件で試験を行った。また、鱗片状黒鉛粉末の粒径についても、それが0.1～30 μ mの範囲内にある複数種（0、1、5、10、15、20、及び30 μ m）で試験電池を作成し、同様に試験を行った。以下ではそれらの結果を表1、そして図6から図8、また図9及び図10に示しつつ、これらを参照して説明することとする。

【0035】まず、鱗片状黒鉛粉末の添加がリチウムイオン二次電池の特性に及ぼす影響について説明する。表1はこれをまとめて示したものである。

【0036】

【表1】

電池番号	鱗片状黒鉛粉末の添加量	初期特性			劣化率
		放電容量密度	不可逆容量密度	クーロン効率	
	[wt%]	[Ah/kg]	[Ah/kg]	[%]	[%/cycle]
1	0	280	23	92.3	1.752
2	20	300	45	87.0	0.100
3	50	327	57	85.1	0.069
4	80	360	109	76.8	0.264
5	100	330	130	71.7	0.177

【0037】ここで表1における「添加量100重量%」とは、言うまでもなく、正極活物質のすべてが鱗片状黒鉛粉末である状態を示唆している。

【0038】この表1によれば、鱗片状黒鉛粉末の添加量が0重量%のものと、それ以外のものとを比較することにより、放電容量密度は280 [Ah/kg] から300 [Ah/kg] 以上となりその特性の向上が、また、劣化率は1.752 [%/cycle] から0.264 [%/cycle] 以下となり、その大幅な低下がみてとれる。しかしながら、鱗片状黒鉛粉末の添加量を80重量%以上としたときには、その添加量が20ないし50重量%とした場合と比べて、不可逆容量密度が上昇し、またクーロン効率も低下することとなり、劣化率も悪化することがわかる。

【0039】図6～図8は、上記した状況をグラフとして示したものである。まず図6は、繰り返し利用に供さ

れた試験電池について、その時々放電容量密度の変化を、鱗片状黒鉛粉末の添加量の相違（表1における電池番号1～5）のそれぞれについて示したグラフである。これを見ると、添加量0重量%と、それ以外のものとの差が非常に明確に現れていることがわかる。また図7は、鱗片状黒鉛粉末の添加量に対する不可逆容量密度の変化を示したグラフであり、図8は、同じく鱗片状黒鉛粉末の添加量に対するクーロン効率の変化を示したグラフである。なお、図7及び図8に示されている点線は、図7において点線と同調して示されている矢印により不可逆容量密度が当該点線以下であることが好ましいことを表しており、また、図8においても同様に、クーロン効率が当該点線以上であることが好ましいことを表している。

【0040】以上のことから、鱗片状黒鉛粉末の添加量

(6)

特開2001-135304

9

10

は、20～50重量%がもっとも好ましい条件であることが明らかである。すなわち、この条件を満たすことにより、放電容量密度、クーロン効率が大きく、また、劣化率が小さい、すなわちサイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池を提供することができることがわかる。

【0041】次に鱗片状黒鉛粉末の平均粒子径がリチウムイオン二次電池の特性に及ぼす影響について説明する。図9は、鱗片状黒鉛粉末の平均粒子径と初回放電容量密度との関係を、また図10は同じく鱗片状黒鉛粉末の平均粒子径と不可逆容量密度との関係を、それぞれ示すグラフである。図9から明らかなように、粒径が20 μm 以上となると、初回放電容量密度が低下することがわかる。特に粒径30 μm 以上では、初回放電容量密度が200Ah/kgを割り込み、著しく悪化することがわかる。また図10から粒径の増加に伴い不可逆容量密度の低下を読みとることができるが、図9における考察とも併せて、結局、鱗片状黒鉛粉末の平均粒子径は、0.1～30 μm より好ましくは0.1～20 μm が望ましいものといえる。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1記載のリチウムイオン二次電池の負極は、円筒状黒鉛化炭素繊維と鱗片状黒鉛粉末の混合複合体を主要な構成材料とすることから、圧縮・収縮が一次元方向ないし二次元方向に起こるものが混合されていることにより、当該当該負極の繰り返し利用による内部応力に起因した変形を防止することができる。また、この負極によれば、初回放電容量密度等の向上も達成される。

【0043】また、上述したリチウムイオン二次電池の負極における前記鱗片状黒鉛粉末としては、それが前記混合複合体中で占める割合が20～50重量%（請求項2）であること、また、その粒径が0.1～30 μm であり、かつ前記円筒状黒鉛化炭素繊維の粒径が5～50 μm （請求項3）であること、の各条件を満たせば、前述した効果をより確実に享受することができる。請求項4記載のリチウムイオン二次電池の負極は、上記各効果を享受できることが明らかである。

【0044】加えて、上記した負極を、金属カルコゲン化合物、金属酸化物、リチウム複合酸化物、導電性を有する共役系高分子化合物等からなる正極とともに、リチウム

イオン二次電池（請求項5）として構成すれば、繰り返し利用における負極の変形が生じないのであるから、当該電池においては放電容量密度、サイクル特性の向上等を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 円筒状黒鉛化炭素繊維の断面視による形態を示す模式図である。

【図2】 鱗片状黒鉛粉末の断面視による形態を示す模式図である。

【図3】 黒鉛結晶層間にリチウムイオンが出入り（充放電）することにより当該黒鉛結晶層間の距離が変化する状況を示した説明図である。

【図4】 本実施例におけるコイン型のリチウムイオン二次電池の縦断面図である。

【図5】 本実施例における炭素負極の構造形態を示すSEM像を写実的に示した模写図である。

【図6】 繰り返し回数と、その時々放電容量密度の変化を、鱗片状黒鉛粉末の添加量の相違のそれぞれについて示したグラフである。

【図7】 鱗片状黒鉛粉末の添加量に対する不可逆容量密度の変化を示したグラフである。

【図8】 鱗片状黒鉛粉末の添加量に対するクーロン効率の変化を示したグラフである。

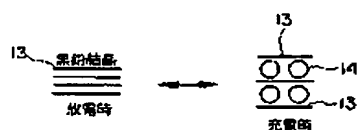
【図9】 鱗片状黒鉛粉末の平均粒子径と初回放電容量密度との関係を示したグラフである。

【図10】 鱗片状黒鉛粉末の平均粒子径と不可逆容量密度との関係を示したグラフである。

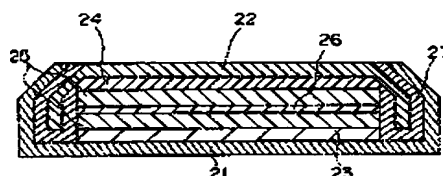
【符号の説明】

- 11 円筒状黒鉛化炭素繊維
- 12 鱗片状黒鉛粉末
- 13 黒鉛結晶層
- 14 リチウムイオン
- 21 電池ケース
- 22 封口蓋
- 23 正極
- 24 炭素負極
- 25 ガラスウール製濾紙
- 26 セパレータ
- 27 ポリプロピレン製ガスケット

【図3】



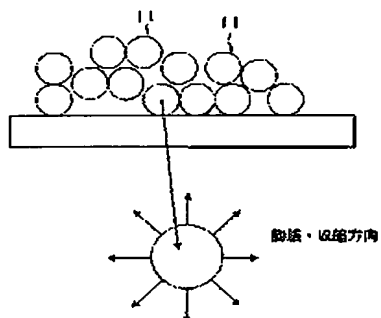
【図4】



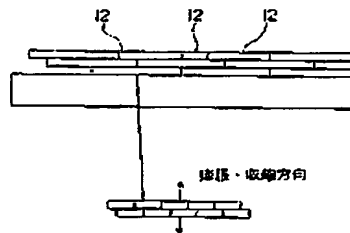
(7)

特開2001-135304

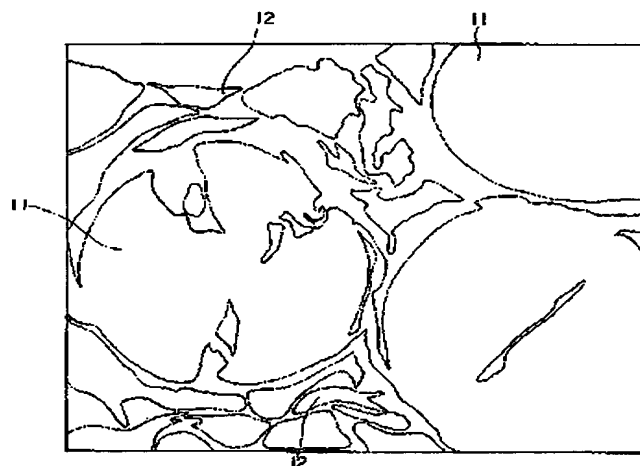
【図1】



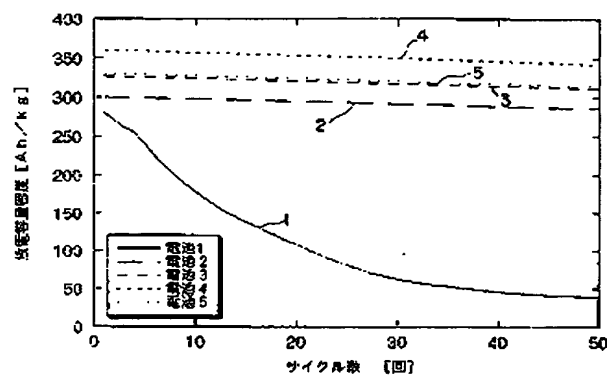
【図2】



【図5】



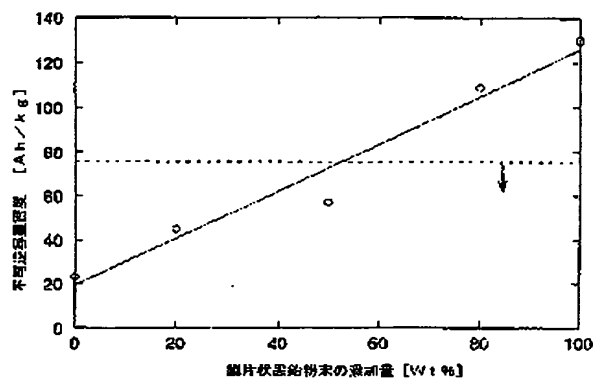
【図6】



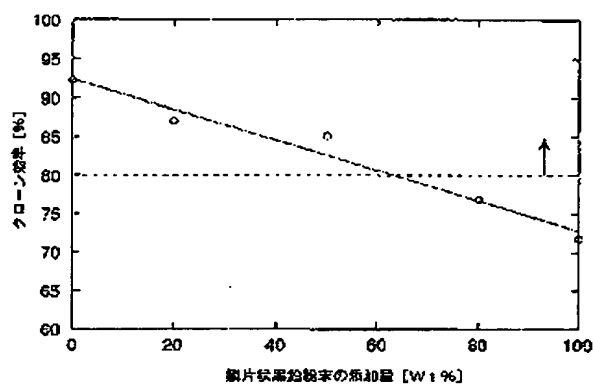
(8)

特開2001-135304

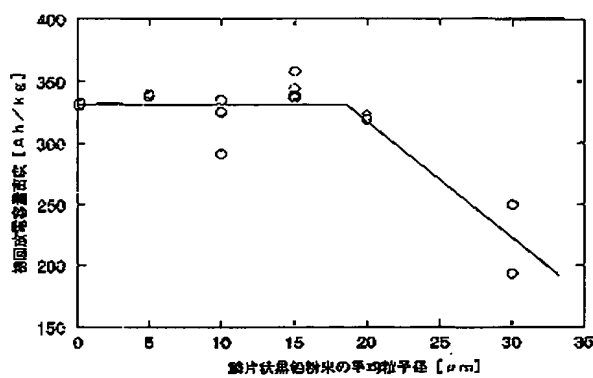
【図7】



【図8】



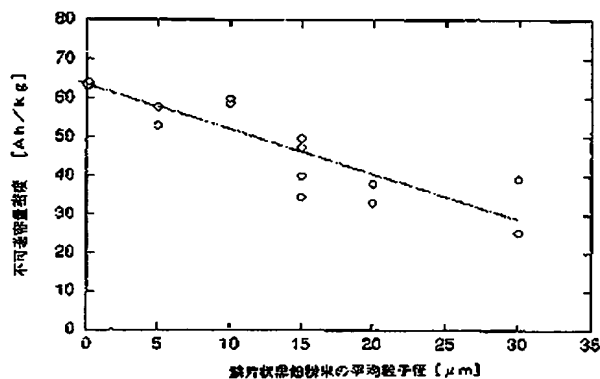
【図9】



(9)

特開2001-135304

【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 足立 和之
福岡県福岡市南区堀原二丁目1番47号 九州電力株式会社総合研究所内

(72)発明者 秋山 知雄
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 田島 英彦
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 橋本 勉
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 橋崎 克雄
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BA03 BB04
BB05 BB06 BB32 BC01 BC02
BD02 BD04
5H014 AA02 BB06 EE08 EE10 HH01
HH06
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK02 AK03
AK05 AK16 AL07 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 AM11 BJ03
HJ02 HJ05